

Conservar el diseño industrial contemporáneo: problemas prácticos en la identificación de piezas de plástico

SILVIA G. FERNÁNDEZ VILLA / MARGARITA SAN ANDRÉS / JOSÉ MANUEL DE LA ROJA

Actualmente, una gran parte de las colecciones de diseño industrial contemporáneo incluyen multitud de piezas fabricadas en materiales plásticos. Estos objetos plantean una problemática específica en cuanto a su identificación material. Por otra parte, imprescindible para la elección adecuada de los tratamientos de conservación restauración. En este trabajo se aborda la problemática asociada a la identificación de este tipo de materiales, a partir de diversos ejemplos, todos ellos relacionados con el estudio de objetos de diseño industrial contemporáneo fabricados en plástico. Se detallan los principales parámetros a considerar para resolver estas situaciones atendiendo al estudio de la pieza y su tecnología, características físicas, deterioros, marcas comerciales y de patente, etc. Estos resultados previos se completan con los obtenidos mediante el empleo de la espectroscopia FTIR, técnica analítica que puede aportar interesantes datos en la identificación tanto del polímero como de otros importantes aditivos o cargas presentes en su composición.

INTRODUCCIÓN

La conservación de las piezas de diseño industrial fabricadas en plástico plantea ciertos problemas derivados de la identificación de su composición material (matriz polimérica, aditivos y cargas) que, al igual que para cualquier otro objeto, es necesaria tanto para la correcta catalogación de la pieza como para la adecuación de sus condiciones de almacenaje. La gran versatilidad de los diferentes plásticos en cuanto a sus acabados y coloraciones dificulta en gran medida esta labor, a lo que hay que añadir el habitual desconocimiento de este tipo de materiales en el ámbito de la Conservación-Restauración. Esta necesidad de identificar la matriz polimérica y ciertos aditivos, es especialmente importante en el caso de plásticos intrínsecamente inestables, por ejemplo, nitrato de celulosa, acetato de celulosa, espumas de poliuretano o poli(cloruro de vinilo) (PVC) plastificado, puesto que todos ellos requieren unas condiciones de almacenaje controladas y, además, su deterioro, normalmente, va acompañado de la emisión de productos que pueden alterar gravemente otros materiales almacenados en su proximidad.

La habitual problemática de identificación de las piezas de plástico se evidencia en las frecuentes inexactitudes, cuando no errores, presentes en la catalogación de este tipo de objetos. Habitualmente son catalogados bajo epígrafes poco precisos como “resina sintética” o “plástico”, sin especificar el tipo de polímero del que se trata. En otros casos se emplean denominaciones comerciales, las cuales no siempre se refieren a un polímero concreto, tal y como se verá más adelante.

Puesto que los materiales plásticos están cada vez más presentes en las colecciones contemporáneas, es necesario aplicar ciertos protocolos de trabajo que permitan abordar su correcta identificación y catalogación. En los siguientes apartados se detallan diferentes propiedades organolépticas, métodos de ensayo y técnicas de análisis que hacen posible establecer la naturaleza de la matriz polimérica. Ciertas descripciones se acompañan de ejemplos de aplicación al estudio de piezas plásticas procedentes del ámbito del diseño industrial. Para finalizar, algunas han sido analizadas por espectroscopía FTIR-ATR, lo que ha permitido confirmar la naturaleza de la matriz polimérica y, además, detectar la presencia de cargas y aditivos utilizados en el procesado del polímero. En todos los casos, la interpretación del conjunto de los resultados obtenidos se ha apoyado en el conocimiento de la historia de la tecnología y de la industria asociada a la producción de este tipo de piezas.

LA IDENTIFICACIÓN DE LOS MATERIALES PLÁSTICOS: CONSIDERACIONES GENERALES

En la práctica, la identificación y caracterización de los diferentes plásticos se ha de abordar mediante la combinación de diferentes procedimientos y siempre partiendo del conocimiento histórico y tecnológico de estas materias [1]. Este proceso frecuentemente se ve dificultado por la habitual complejidad de su composición. Junto a la matriz polimérica suelen estar presentes otros

[1]
García Fernández-Villa, 2010.

aditivos, tales como cargas, plastificantes, estabilizantes y colorantes, que pueden modificar significativamente las características físico-químicas de estos materiales, proporcionando resultados equívocos o de difícil interpretación.

En la [Tabla 01] se resumen los principales datos históricos, propiedades organolépticas, métodos de ensayo y técnicas de análisis que aportan información de interés para la identificación de estos materiales.

TABLA 01. PRINCIPALES TIPOS DE INFORMACIÓN, ENSAYOS Y TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES PLÁSTICOS	
CONTEXTO HISTÓRICO	Datos históricos, fechas de catalogación o inventario, etc.
CARACTERÍSTICAS DE LA PIEZA	Color, opacidad Olor mediante frotado Tipo de degradación Marcas del proceso de moldeo Marcas comerciales Marcas de patentes (de invención o de diseño)
ENSAYOS CON TOMA DE MUESTRA	Dureza Densidad relativa Ensayos a la llama Solubilidad Determinación del pH Ensayos con reactivos
TÉCNICAS ANALÍTICAS	Técnicas espectroscópicas (FTIR, Raman) Py GC MS

El proceso de identificación debe iniciarse realizando una acotación preliminar en relación a los posibles polímeros a los que puede responder su composición. Esta primera aproximación se lleva a cabo mediante una exhaustiva inspección organoléptica; en esta etapa se observa detalladamente la apariencia del objeto, teniendo en cuenta factores como su color, opacidad, marcas de su procesado o marcas comerciales y de patente. Esta inspección previa es fundamental ya que, como se verá a continuación, muchas de estas propiedades pueden estar asociadas a un tipo específico de material, o bien ser totalmente inviables en el caso de otros.

A continuación, se puede proceder a la realización de ensayos sencillos con toma de muestra. Entre ellos se incluyen la medida de parámetros como la dureza [2] o la densidad relativa [3], así como la realización de ensayos a la llama [4], pruebas de solubilidad [5], determinación del pH [6] o la identificación del cambio de coloración con ciertos reactivos. En la Tabla 2 se resumen estos ensayos y el tipo de plásticos para el que resultan apropiados. En todos los casos, para su correcta interpretación es necesario tomar en consideración ciertos factores que pueden alterar los resultados obtenidos, por lo que éstos pudieran no ser concluyentes para la identificación del polímero. Dentro de estos factores, destaca la habitual presencia de aditivos y cargas y los cambios producidos como consecuencia de los procesos de envejecimiento. Todo ello puede alterar significativamente los resultados obtenidos.

Una excelente alternativa a estos ensayos la constituye el empleo de diferentes técnicas analíticas cuyos resultados y correspondiente interpretación resultan mucho más precisos. En este tra-

[2] Morgan, 1991, pp. 40-41.

[3] Rémillard, 2007, p.24; Braun, 1999, p. 37.

[4] Canadian Conservation Institute, 1993, p. 2.

[5] Los tests de solubilidad pueden realizarse aisladamente o bien como parte de una secuencia de ensayos; en este sentido, el esquema propuesto por Briston (recogido en Coxon, 1993, p. 405) resulta de un gran interés. (V. Braun, 1999, pp. 31-33; Reilly, 1991; Shashoua, 2008, p. 129).

[6] Quye, Williamson, 1999, p. 68; Morgan, 1991, p. 37; Coxon, 1993, p. 403.

bajo se presentan ejemplos en los que la identificación material de diversas piezas se ha basado en: la observación de sus características, el estudio de su tecnología de fabricación y la aplicación de una técnica analítica: la espectroscopía FTIR.

TABLA 02. PRINCIPALES ENSAYOS CON REACTIVOS ESPECÍFICOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE PLÁSTICOS		
TEST	PLÁSTICO	DESCRIPCIÓN ENSAYO
TEST CON HIDROCLORURO DE HIDROXILAMINA	Acetato de celulosa Poliacetato de vinilo	RÉMILLARD, 2007, pp. 14-15 COXON, 1993
REACCIÓN DE LIEBERMANN-STORCH-MORAWSKI	Resinas fenólicas Alcohol polivinílico Acetato de polivinilo Caucho clorado Resinas epoxídicas Poliuretanos	BRAUN, 1999, pp. 59-60 VERLEYE <i>et al.</i> , 2001, pp. 6-7
TEST DE FORMACIÓN DE FORMALDEHÍDO ^[1]	Nitrato de celulosa Acetato de celulosa Poliacetato de vinilo Polivinilbutiral	BRAUN, 1999, p. 60
ENSAYO DE TINCIÓN CON DIFENILAMINA	Nitrato de celulosa	WILLIAMS, 1993 RÉMILLARD, 2007, pp. 10-11
TEST DE FORMALDEHÍDO	Fenol formaldehído U-TU formaldehído Melamina formaldehído	RÉMILLARD, 2007, p. 16 Información comercial Merck [2]
ENSAYO DE TINCIÓN CON P-DIMETILAMINOBENZALDEHÍDO O TEST DE BURCHFIELD	Policarbonato Cauchos Poliamidas Poliuretanos	VERLEYE <i>et al.</i> , 2001, pp. 5-6 BRAUN, 1999, p. 60 RÉMILLARD, 2007, p. 20
TEST DE INDOFENOL DE GIBBS	Resinas fenólicas Policarbonato Resinas epoxídicas	BRAUN, 1999, p. 60
TEST DEL ACETATO DE PLOMO	Caucho vulcanizado	RÉMILLARD, 2007, p. 12 BROWNING, 1977, p. 194
TEST DE MOLISCH	Nitrato de celulosa Acetato de celulosa	RÉMILLARD, 2007, pp. 18-19
<p>^[1] Aunque en el texto de Braun este ensayo aparece denominado como Formaldehyde Test, se ha preferido emplear la denominación "Test de formación de formaldehído" con el fin de distinguirlo del ensayo empleado para detectar la presencia de formaldehído en plásticos como el fenol-formaldehído (FF), la urea-formaldehído (UF), la tiourea-formaldehído (TUF) o la melamina-formaldehído (MF).</p> <p>^[2] Información comercial proporcionada por la firma Merck en relación al Test de Formaldehído Merckoquant®. Disponible en: http://www.merck-chemicals.com/test-formaldehido/MDA_CHEM_110036/spanish/p_29.b.s1LRy4AAAEWI.IFvHTI?attachments=brochure [última consulta: 25 de mayo de 2010].</p>		

ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA PIEZA

Como ya se ha apuntado, existen ciertos datos que nos permiten hacer un primer acercamiento a la identificación de objetos de plástico, atendiendo a sus propias cualidades (color, opacidad), tipo de degradación, a lo que hay que añadir la existencia de diversas marcas comerciales, de patente o que pudieran tener relación con el proceso de moldeo. Sin embargo, aunque resultan de interés, también presentan ciertas limitaciones que obligan, en la mayoría de los casos, a emplear otros sistemas de identificación más precisos que pueden confirmar la hipótesis sobre su posible naturaleza. A continuación se describen los aspectos más destacables relacionados con las características de la pieza y que aportan cierta información sobre la naturaleza del polímero; en todos los casos se hace referencia a las limitaciones de estos datos.

COLOR Y OPACIDAD

Algunos colores y acabados decorativos son muy característicos de un plástico en particular, por lo que pueden contribuir a su identificación. Tal es el caso de los acabados perlados de los plásticos de caseína, el moteado oscuro de la baquelita, la imitación del ámbar de las resinas fenólicas de moldeo y el moteado multicolor de la urea formaldehído. Sin embargo, aunque este tipo de acabados o colores puedan ser muy peculiares de un tipo de material, este dato no constituye en sí mismo un criterio de identificación concluyente. En ocasiones, algunos de estos acabados fueron, a su vez, imitados empleando otros plásticos más económicos, tal y como ocurre con las imitaciones de la baquelita conocidas como *Fakelite* [7]. Por otra parte, hay que señalar que los primeros plásticos semi-sintéticos (caucho vulcanizado, nitrato y acetato de celulosa) se emplearon como sustitutos de materiales naturales más caros y escasos, lo que ha provocado que en muchas ocasiones sean confundidos con éstos.

Igualmente la opacidad o transparencia del plástico puede contribuir a su identificación ya que el número de polímeros capaces de producir plásticos transparentes es limitado. Tal y como se recoge en la [Tabla 03], la completa transparencia de los plásticos no se consigue hasta la producción de los primeros polímeros semi-sintéticos, hecho que constituyó un hito en el terreno industrial y artístico. Ya en las últimas décadas, tras los grandes avances logrados por la industria de este sector, se han incorporado a la lista de plásticos en versión transparente otros de excelentes propiedades, como por ejemplo el policarbonato.

Ciertas características, propias de algunos materiales plásticos, son responsables de la imposibilidad de su manufactura en determinados colores. Tal es el caso de las resinas fenólicas de moldeo por colada las cuales, debido a su gran tendencia al amarilleamiento, raramente fueron manufacturadas en color azul o blanco. Otro ejemplo es el polvo de moldeo de fenol formaldehído, que solo estuvo disponible en algunos colores oscuros; otro tanto ocurría con el *bois durci*, que presentaba como carga serrín de maderas oscuras (habitualmente, de palisandro).

[7]

El término *Fakelite*, derivado de la combinación de los vocablos anglosajones *fake* (falso) y *bakelite* (baquelita), aparece por primera vez en 1988 en el libro *The Bakelite Jewelry Book* (Davidov *et al.*, 1988). Aunque en este texto se empleaba para designar aquellas piezas de joyería modernas fabricadas con restos de *stock* antiguos de baquelita y que se hacían pasar por piezas de joyería *vintage*, en la actualidad se emplea de manera extensiva como referencia a cualquier plástico que se haga pasar por la baquelita original.

TABLA 03. OPACIDAD DE LOS PRINCIPALES PLÁSTICOS DE MOLDEO (Plásticos producidos hasta 1945)			
MATERIAL	TRANSPARENTE	TRASLÚCIDO	OPACO
Cuerno			X
Carey		X	X
Goma Laca			X
Caucho Natural		X	X
Gutapercha			X
Papel Maché			X
Bois Durci			X
Linóleo			X
Plást. Bituminosos			X
Caucho Vulcanizado			X
Nitrato de celulosa	X	X	X
Acetato de celulosa	X	X	X
Plásticos de caseína			X
Fenol formaldehído (polvo de molde)			X
Fenol formaldehído (moldeo en colada)	X	X	X
Aminoplastos		X	X
PMMA	X	X	X
PVC	X	X	X
Poliestireno	X	X	X

[8]
Morgan, 1991, p. 36.

Finalmente, hay que señalar que diversas fuentes bibliográficas [8] señalan el brillo superficial de la pieza como una peculiaridad de determinados tipos de plástico (PMMA, derivados celulósicos o plásticos de caseína). Sin embargo, este parámetro no resulta fiable, ya que el brillo está condicionado por factores tales como la presencia de cargas, el sistema de moldeo empleado, la presencia de recubrimientos (por ejemplo, de ceras) o, incluso, posibles procesos de pulido superficial a los que la pieza hubiera podido haber sido sometida.

OLOR MEDIANTE FROTADO O TEMPLADO

Tradicionalmente, otro de los métodos más sencillos para identificar los plásticos ha sido a partir del olor característico que algunos emiten cuando son templados. Este método presenta la ventaja de ser muy inmediato, sencillo y de no requerir la toma de muestra; sin embargo, resulta altamente impreciso, ya que depende de la valoración personal de quién lo realice. Como ejemplo, hay que mencionar la identificación del olor emitido por los *plásticos de caseína*, definido con el impreciso apelativo de “olor a rancio” o el del *poliuretano*, calificado como “olor picante” [9].

Para lograr una suficiente apreciación de esta cualidad, normalmente será necesario potenciarla; esto se puede conseguir: templando ligeramente la pieza mediante el frotado de su superficie [10], sometiéndola a la acción de un chorro de agua caliente durante unos segundos [11] o manteniéndola durante un cierto tiempo en un recipiente o bolsa de plástico inodora y sellada [12].

[9]
Shashoua, 2008, p. 119.

[10]
Quye, Williamson, 1999, p. 121.

[11]
Shashoua, 2008, p. 119.

[12]
Morgan, 1991, pp. 37-38.

F. 01

Agrietamiento característico de la degradación del nitrato de celulosa.

Algunos plásticos emitirán entonces un olor característico que podrá contribuir a su identificación [13].

Con el fin de evitar posibles errores de interpretación, es necesario tener la seguridad de que el olor del plástico no ha sido contaminado por la presencia de otras sustancias, emitidas por otros objetos con los que hubiera estado en contacto durante su almacenaje. También hay que considerar que el olor de la pieza puede estar contaminado por intervenciones anteriores, por el olor de adhesivos o tratamientos superficiales, como el encerado, práctica muy frecuente en aquellos plásticos que imitan maderas nobles (ej. *bois durci*).

También puede resultar útil el estudio del olor desprendido por calentamiento de una pequeña muestra. Este tipo de ensayo suele enmarcarse en el contexto de un estudio más amplio, en el que se valora la respuesta ante diferentes acciones combinadas o la apreciación de ciertas características, tales como: su flotabilidad, el olor emitido al contacto con una punta caliente (aprox. 260°C) o el color de su llama [14]. Tradicionalmente se ha venido proponiendo también como método de identificación, el test de la aguja caliente [15]. En esta prueba una aguja caliente se pone en contacto con la pieza a identificar y se observan los efectos provocados sobre el material (si se genera algún olor característico, si funde el polímero, si desprende humo, etc.). Sin embargo, este ensayo provoca, inevitablemente, una marca permanente sobre el objeto con su consiguiente devaluación [16] y, además, implica riesgos en el caso de plásticos inflamables. En la actualidad, este tipo de prueba debe ser descartada en favor del empleo de otros métodos menos destructivos y mucho más precisos, como son las técnicas instrumentales de análisis.

Asimismo, hay que tomar en consideración que algunos plásticos presentan gran cantidad de cargas en su formulación, por lo que el olor generado por éstas como consecuencia de su calentamiento, puede enmascarar el asociado a la combustión del propio polímero y, por tanto, dar lugar a confusión. Este es el caso del *bois durci* y la pasta de moldeado de *shellac*, que están formulados con un porcentaje elevado de serrín y cuya combustión da como resultado un olor a madera quemada muy similar en ambos, a pesar de las grandes diferencias existentes en la naturaleza de su respectiva matriz polimérica [17].

[13]

Shashoua, 2008, p. 119.

[14]

Texloc Closet, 1997.

[15]

Craddock, 2009, p. 452;
Cumó, 1996, p. 159.

[16]

Hesse, 2007, p. 153.

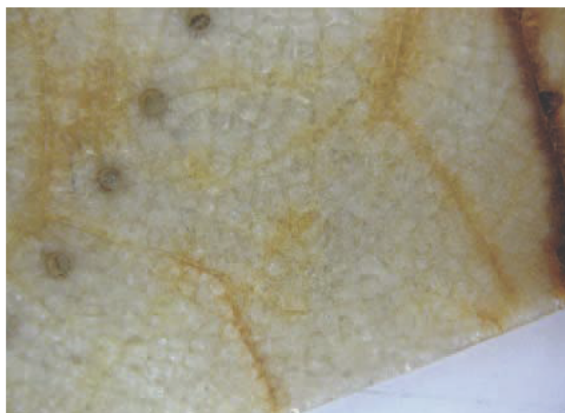
[17]

García Fernández-Villa,
San Andrés Moya, 2002.

TIPOS DE DEGRADACIÓN

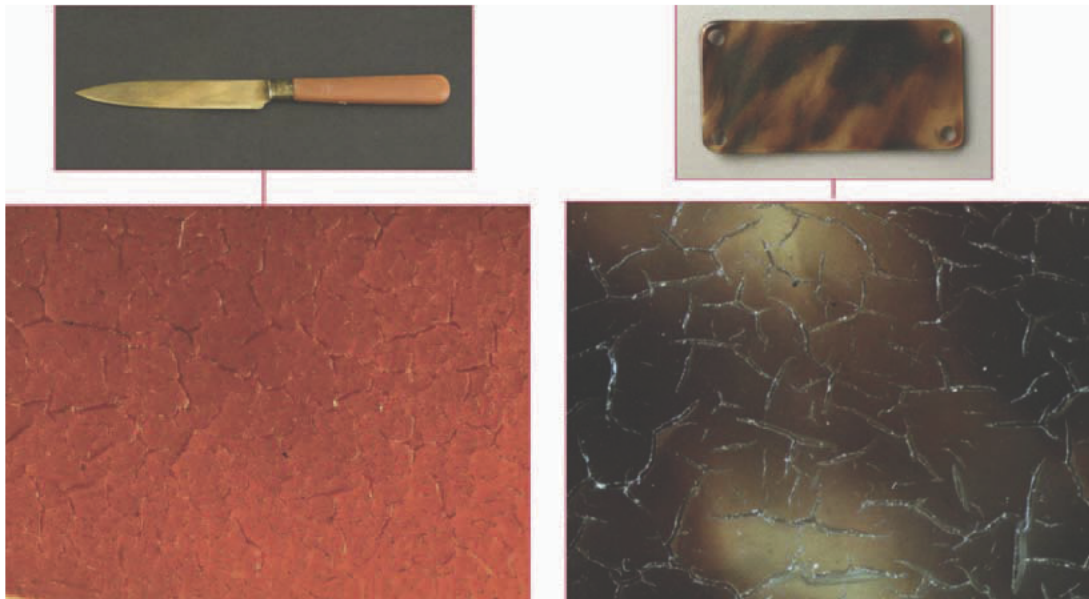
Algunos tipos de degradación resultan muy característicos de determinados plásticos, particularidad que puede servir de indicio para establecer ciertas hipótesis respecto a su naturaleza.

Sin duda, una de las degradaciones más características de los plásticos históricos es el agrietamiento o microfisura de las piezas de nitrato de celulosa [F. 01], que se evidencia en las piezas transparentes con la aparición de pequeñas zonas blanquecinas; este efecto progresa rápidamente hasta la completa



F.02

Detalle de la superficie de dos objetos degradados de caseína formaldehído (plásticos de caseína), que muestran un agrietamiento prácticamente idéntico



disgregación del material. Otro de los más característicos ejemplos de deterioro es la aparición de superficies pegajosas o depósitos superficiales, que habitualmente responden a un proceso de migración del plastificante. Por tanto, esta será una degradación habitual en aquellos plásticos que presenten en su formulación una cantidad importante de este aditivo, como es el caso del nitrato y del acetato de celulosa o PVC; esta migración se aprecia como un depósito blanco en el acetato de celulosa o como un halo blanquecino en el nitrato de celulosa [18]. Este proceso también tiene otros graves efectos en la flexibilidad del material, por lo que habitualmente la pieza se vuelve quebradiza o su forma se distorsiona.

En el caso de los plásticos de caseína, también resulta muy representativa la aparición de agrietamientos en la superficie. Este efecto está provocado por la cíclica absorción y pérdida de humedad, ya que estos plásticos, a diferencia de la mayoría, presentan un comportamiento higroscópico y son, por tanto, muy sensibles a los efectos de los cambios de humedad [F.02].

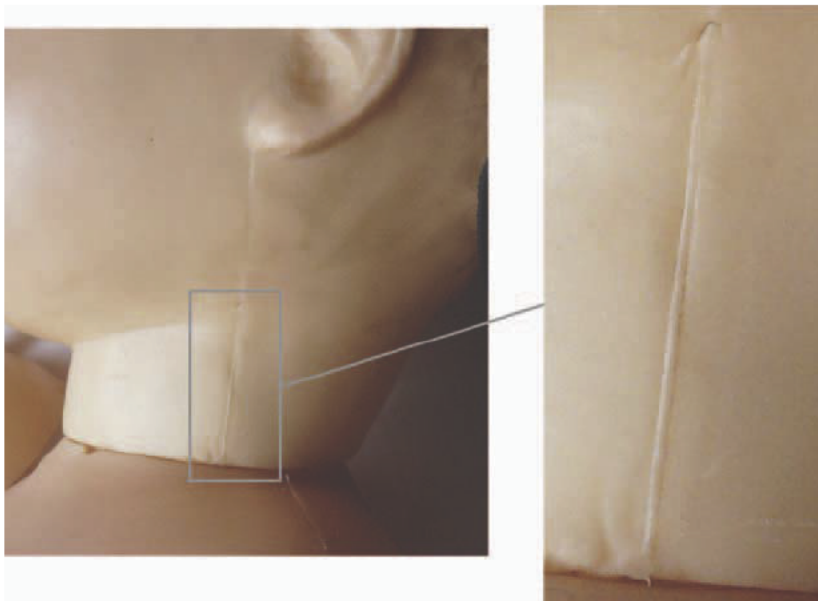
MARCAS DEL PROCESO DE MOLDEO

Otro de los parámetros que pueden contribuir a la identificación de las materias plásticas es el conocimiento de su método de moldeo o procesado. Esto se debe a que cada plástico presenta unas propiedades determinadas que permiten su procesado mediante uno o varios tipos de moldeo determinados y descartar otros. El tipo de sistema empleado se detecta, en ocasiones, gracias a las marcas producidas sobre la pieza final; así, en algunos objetos de plástico aparecen juntas de unión, marcas del orificio de inyección del prepolímero o polímero, etc.

[18]
Quye, Williamson, 1999, p. 61.

F. 03

Líneas de unión apreciables en las piezas moldeadas mediante termoformado

**F. 04**

Aguadas en el sentido de la colada, apreciables en un objeto de *Catalin*. © Colección Lessa



De este modo, en el caso de materiales moldeados por compresión es posible apreciar, en ocasiones, las juntas de unión existentes entre ambas partes del molde [19]. No obstante, hay que señalar que estas juntas suelen ser considerada como un defecto del proceso de moldeo, por lo que frecuentemente se elimina (por ejemplo, mediante lijado) antes de que el objeto sea comercializado [20]. Otras líneas de unión que pueden estar presentes son las que van asociadas a las piezas huecas termoformadas [F. 03]. Este es el caso de ciertos objetos de nitrato de celulosa huecos obtenidos mediante este método de procesado. Para su aplicación se parte de láminas, que previamente han sido termomoldeadas para adquirir una determinada forma, y que después se unen entre sí mediante termoformado. Lógicamente, la junta de unión que se aprecia en el objeto obtenido es la que resulta de la aplicación de este último proceso. Un dato relevante para distinguir esta marca de la que corresponde al moldeo por compresión es que éste produce objetos macizos, mientras que el termoformado da lugar a objetos huecos.

También resulta identificable el moldeo de algunos plásticos mediante extrusión; este proceso se evidencia en forma de marcas paralelas longitudinales que aparecen en la dirección de la extrusión [21]. Otro efecto similar es el de los plásticos moldeados por colada; en este caso el proceso de moldeo puede dar como resultado la aparición de “aguadas” que siguen la dirección del fluido en el proceso de colada; este efecto es mayor cuanto menor es la homogeneidad inicial en la mezcla polimérica, lo que habitualmente se ha aprovechado con fines decorativos, imitando, por ejemplo, superficies de mármol. Este tipo de acabados son muy frecuentes en las resinas de fenol formaldehído, la más exitosa de la década de 1940 fue la denominada *Catalin* [F. 04].

Otro sistema de moldeo, distintivo y frecuente en la manufactura del nitrato de celulosa, se fundamentaba en su previo procesado en hojas finas que, una vez superpuestas hasta formar un bloque

[19]

Bhowmick, 1994, pp. 701-702;
Berins, 1991, p. 186.

[20]

Quye, Williamson, 1999, p. 64.

[21]

Quye, Williamson, 1999, p. 64.

de un cierto grosor, se cortaban. Este método de trabajo generaba la aparición de líneas paralelas en la superficie, por efecto de las cuchillas con las que se realizaba el corte [F. 05].

En la [Tabla 04] se recogen los procesos empleados en el moldeo de diferentes tipos de plástico. La información que contiene puede resultar de gran ayuda a la hora de acotar su identificación, siempre que se reconozcan las marcas asociadas u otras características por las que pueda deducirse el proceso de moldeo empleado en su manufactura.

TABLA 04. PRINCIPALES PROCESOS DE MOLDEO EMPLEADOS EN LA PRODUCCIÓN DE PLÁSTICOS	
PROCESO DE MOLDEO	PLÁSTICO
MOLDEO POR COLADA	Plásticos de caseína Nitrato celulosa Caucho vulcanizado (ya tratado en vulcanizadora) FF (resina fenólica para colada) PMMA Resina poliéster Espuma de poliuretano
MOLDEO POR COMPRESIÓN	Cuerno Goma Laca Bois Durci Plásticos bituminosos Caucho vulcanizado Acetato de celulosa (polvo de moldeo) Fenol formaldehído (polvo de moldeo) Aminoplastos
MOLDEO POR INYECCIÓN	Nitrato de celulosa Acetato de celulosa Fenol formaldehído Aminoplastos PMMA PVC plastificado Poliestireno
EXTRUSIÓN	Gutapercha Caucho vulcanizado Nitrato celulosa (fibras) Acetato de celulosa (fibras) PVC PMMA Poliestireno
MOLDEO POR SOPLADO	Caucho vulcanizado Gutapercha Nitrato de celulosa Acetato de celulosa PVC plastificado
MANUFACTURA MECÁNICA A PARTIR DE MATERIAL PREVIAMENTE PROCESADO	Plásticos de caseína Caucho vulcanizado FF (Resina fenólica para colada) PMMA
CALANDRADO	Acetato de celulosa PVC

F. 05

Marcas superficiales producidas por el corte mediante cuchilla empleado en el procesado del nitrato de celulosa

F. 06

Marca *bois durci* presente en una pieza moldeada con este material

F. 07

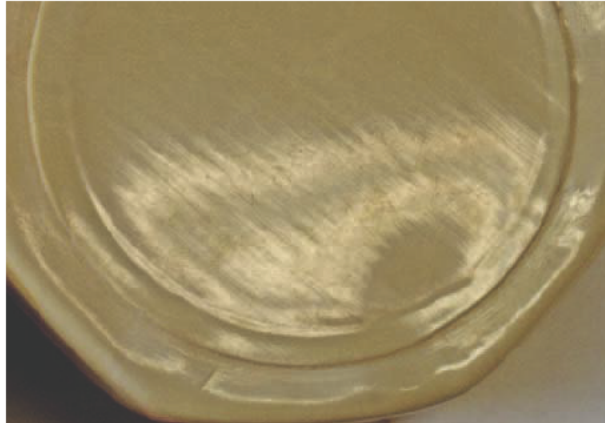
Marca *Bandalasta Ware*, c. 1926, comercializada por Brookes&Adams Co

MARCAS COMERCIALES O DE PATENTE

Algunas piezas fabricadas en materiales plásticos presentan en una zona discreta (por ejemplo, en la base) la marca del nombre comercial de la formulación polimérica. Este tipo de inscripciones es más frecuente en el caso de plásticos muy apreciados como el *bois durci* [F. 06] o en el caso de algunas denominaciones comerciales exitosas; tal es el caso de la marca *Melaware* (asociada a la fabricación de vajillas de melamina-formaldehído), así como *Xylonite*, *Yvoride* o *Pyralin* (todas ellas, denominaciones comerciales de plásticos de nitrato de celulosa) o *Bandalasta* [F.07], marca comercial del polímero de urea-tiourea formaldehído.

En ocasiones estas marcas o inscripciones son muy completas, conteniendo datos como el país de origen o una fecha. Sin embargo, la presencia de esta última puede dar origen a confusión, ya que no siempre coincide con la de fabricación del objeto, sino que puede corresponder, por ejemplo a la fecha de establecimiento de la compañía fabricante [22].

Hay que señalar que el empleo de algunas de estas denominaciones comerciales resultó en ocasiones tan exitoso, que se mantuvo en el tiempo a pesar de que se modificara la composición polimérica del material de moldeo, circunstancia ésta que debe ser tomada en cuenta para evitar errores. Este es el caso de la denominación comercial baquelita, aplicada en principio al polímero fenol-formaldehído, pero que en la actualidad se emplea en referencia



[22]

Quye, Williamson, 1999, p. 56.

F.08

Marcas de patente presentes sobre piezas de plástico.

© Colin Williamson



a polímeros tan diferentes como el polietileno, el polipropileno, el poliestireno o el copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) [23].

También numerosos objetos plásticos muestran una inscripción relacionada con su fecha de patente [F. 08]. El estudio de estas marcas, ya sean de invención o de diseño, permite extraer datos relevantes que pueden servir de ayuda para su identificación material o bien proporcionar interesantes datos históricos para su catalogación [24].

[23]
Coxon, 1993.

[24]
García Fernández-Villa, San
Andrés Moya, 2005 (A); García
Fernández-Villa, San Andrés,
2005 (B); San Andrés Moya,
2008; García Fernández-Villa, 2008.

TÉCNICAS ANALÍTICAS

En la actualidad, son numerosas las técnicas analíticas aplicables al estudio de los diversos materiales plásticos y su uso en este contexto ha ido evolucionando de forma paralela al del desarrollo de la industria asociada a su producción. Los principales objetivos de estos análisis están relacionados con el control de calidad de los productos generados por esta industria, la síntesis de nuevos polímeros, la formulación de nuevos materiales plásticos y el estudio de su comportamiento a largo plazo [25]. Asimismo, muchas de estas técnicas están siendo utilizadas en la identificación de polímeros semi-sintéticos y sintéticos que forman parte de la composición de obras de arte y bienes culturales [26].

Entre las técnicas más destacadas están la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), la pirólisis cromatografía de gases-espectrometría de masas (Py-GC-MS) y diferentes técnicas de espectroscopia vibracional (FTIR y Raman). Prácticamente inaccesibles hasta hace pocos años por su elevado coste, actualmente están disponibles en numerosos museos, centros de restauración e investigación y universidades. Este hecho ha contribuido a su creciente utilización en las últimas décadas y suponen una excelente alternativa a algunos de los ensayos de identificación mencionados anteriormente; respecto a éstos, tienen la ventaja de ser mucho más precisos a la hora

[25]
Forrest, 2002; Bolgar *et al.*,
2007.

[26]
Learner, 2004; Stuart, 2002;
Stuart, 2007.

de identificar el polímero y otras sustancias que puedan formar parte de la composición del plástico (por ejemplo, aditivos o cargas).

Dada la gran complejidad de la formulación de ciertos plásticos de moldeo, frecuentemente es necesario emplear varias técnicas analíticas con el fin de obtener la máxima información relacionada con su composición. De esta manera es posible llegar a identificar el polímero, cargas y aditivos tales como plastificantes y retardadores de la llama, ya que todos ellos presentan una naturaleza bien distinta. En la [Tabla 05] se recogen las diferentes técnicas analíticas así como el tipo de componente identificable con cada una de ellas.

TABLA 05. APORTACIONES DE LAS DISTINTAS TÉCNICAS ANALÍTICAS A LA IDENTIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS	
IDENTIFICACIÓN	TÉCNICA ANALÍTICA
POLÍMERO	Técnicas espectroscópicas (FTIR, FT Raman) Py GC MS DSC, TGA
CARGA	EDX Fluorescencia de rayos X Espectroscopía FTIR
PLASTIFICANTE	GC MS
ESTABILIZANTES/RETARDADORES DE LLAMA	Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) Cromatografía en capa fina (TLC)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) constituye una de las técnicas más útiles para estudiar la composición de los plásticos y es la que ha sido utilizada para analizar algunos de los objetos estudiados en esta investigación por lo que se verá más detalladamente después. Otra técnica espectroscópica interesante es la espectroscopía Raman; mediante su empleo se pueden analizar las sustancias químicas presentes en un material. Su uso para el estudio de polímeros ha estado limitado por la fluorescencia que presentan estas sustancias, sin embargo, el desarrollo de la espectroscopia FT-Raman ha hecho finalmente posible su utilización. Ha proporcionado muy buenos resultados en la caracterización de polímeros semi-sintéticos y sintéticos [27], con la salvedad de que presenta ciertos problemas en muestras con impurezas debidas a su procesado industrial [28]. Asimismo, también pueden obtenerse otros datos como la orientación de la cadena polimérica, su cristalinidad y la evolución de la composición del polímero durante el proceso de envejecimiento [29]. En realidad, los resultados obtenidos con FTIR y FT-Raman son bastante similares, aunque no idénticos; así, las absorciones más débiles en FTIR son habitualmente fuertes en ATR, y viceversa, por lo que son complementarios.

Otra de las técnicas más empleadas en el análisis de plásticos sintéticos es la pirólisis cromatografía de gases-espectrometría de masas (Py-GC-MS). Esta técnica resulta más apropiada que la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) para el estudio de polímeros sintéticos, puesto que en estos casos no es posible la derivación de la muestra en compuestos volátiles [30]. Sin embargo, mediante Py-GC-MS se puede separar el polímero en sus correspondientes unidades monoméricas y éstas, a su vez, ser identificadas. Esta técnica presenta dos ventajas adicionales: no requiere una elevada

[27] Maddams, 1994; Paris, Coupry, 2005.

[28] Pastor *et al.*, 2003.

[29] Edwards *et al.*, 1993.

[30] Mills; White, 1996, pp. 18-19.

cantidad de muestra (aprox. 100 g) y, además, identifica diferentes tipos de monómeros sin que los aditivos interfieran en sus picos característicos. Una de sus limitaciones es que no permite realizar un análisis cuantitativo de los copolímeros u otros materiales, ya que el proceso de pirólisis provoca procesos de fragmentación muy complejos. La Py-GC-MS se ha empleado con éxito para identificar aglutinantes y barnices sintéticos utilizados en pintura contemporánea [31].

[31]
Learner, 2001; Sonoda, Rioux, 1990.

Las técnicas de análisis térmico también son de interés. En todas ellas se mide la evolución de una propiedad física del material en función de la temperatura, cuando éste es sometido a un calentamiento controlado. Las diferencias entre las distintas técnicas se fundamentan en las propiedades medidas y en los programas de temperatura aplicados. Una técnica útil es la calorimetría de barrido diferencial (DSC), por la que se determina la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de fusión y la cristalinidad de los polímeros. Para realizar este tipo de análisis es necesario emplear aproximadamente 2 µg de muestra. También el análisis termogravimétrico (TGA) permite identificar algunos polímeros en base a los cambios producidos en su peso a temperaturas elevadas. Este análisis requiere el empleo de 10 µg de muestra [32].

[32]
Shashoua, 2008, pp. 139-140.

De entre las técnicas indicadas, la espectroscopía FTIR constituye una de las más utilizadas para estudiar la composición de los plásticos. Mediante su empleo se puede identificar la matriz polimérica [33], y también investigar sus modificaciones estructurales como consecuencia del envejecimiento [34]. Otra de sus ventajas es que las muestras no se deterioran con el análisis, pudiendo éste repetirse en caso necesario. En esta técnica, la composición del polímero se establece mediante la identificación de las bandas de absorción en el infrarrojo que corresponde a determinados grupos químicos característicos de la especie química que se pretende analizar [35]. También resulta de gran ayuda la comparación del espectro obtenido con patrones de referencia existentes en librerías de espectros [36].

[33]
Derrick *et al.*, 1999; Walsh, 1995; Doménech-Carbó *et al.*, 2001; Chércoles *et al.* 2009; San Andrés *et al.*, 2010.

[34]
Ragauskiene *et al.*, 2006, Doménech-Carbó *et al.*, 2008, San Andrés *et al.*, 2010.

[35]
Sócrates, 2001.

Normalmente, la espectroscopia FTIR se suele llevar a cabo en bancada; en este caso, la radiación IR pasa a través de la muestra, para lo que ésta debe permitir el paso de la radiación. Cuando esta condición no se cumple, tiene que ser convenientemente procesada. Habitualmente, se preparan pastillas de bromuro de potasio (KBr). Con esta finalidad, la muestra se muele finamente en mortero de ágata junto con KBr en polvo que contiene en torno a 1-2% de la sustancia objeto de análisis y a continuación se conforma la pastilla mediante su compresión al vacío. Sin embargo, esta técnica no siempre se puede aplicar en el caso de materiales plásticos de moldeo; algunos se presentan en forma de lámina flexible, otros tienen un comportamiento termoplástico que provoca que se ablanden y formen grumos durante el proceso de molidura. Otra posibilidad es preparar estas pastillas disolviendo previamente el polímero y, una vez evaporado el disolvente, molidarlo con el KBr y obtener la pastilla. También es posible aplicar unas gotas de esta disolución sobre una pastilla de KBr y dejarla evaporar.

[36]
IRUG, 2000.

Una interesante alternativa a la preparación de pastillas de KBr es el uso de espectroscopia IR con reflexión total atenuada (ATR). En este caso la radiación IR incide directamente sobre la muestra a través de un cristal de alto poder de reflexión (diamante, ZnSe, Ge). Se trata, por tanto, de un análisis superficial y la calidad del espectro obtenido depende del contacto entre el cristal y la muestra. Este efecto se logra mediante la presión ejercida por la punta de un tornillo especialmente diseñado y que

se sitúa sobre la muestra. Para la aplicación de esta técnica no es necesaria la preparación previa de la muestra y los buenos resultados que proporciona para identificar los materiales plásticos han quedado ampliamente demostrados [37].

En esta investigación han sido utilizadas ambas técnicas (FTIR y FTIR-ATR). La selección de una u otra se ha hecho en función de las peculiaridades de la muestra.

[37]

Quye, Williamson, 1999; Paris *et al.* 2005; Shashoua, 2008, pp. 255-270; García Fernández-Villa *et al.*, 2008; García Fernández-Villa *et al.*, 2009; de la Roja *et al.*, 2010.

EJEMPLOS DE IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES PLÁSTICOS. APORTACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA FTIR-ATR

La validez de algunos de los parámetros y técnicas de identificación anteriormente descritos se ha demostrado mediante la caracterización material de algunas piezas. La mayoría proceden de la Colección Lessa, constituida por interesantes piezas de diseño industrial fabricadas en plástico y que abarcan desde la segunda mitad del siglo XIX hasta la actualidad.

La primera etapa de esta investigación comprende el estudio pormenorizado del objeto, con el fin de obtener información relacionada con su contexto histórico, marcas de patente, proceso de moldeo, tipo de degradación, etc. Todo ello con el fin de limitar la variedad de posibles polímeros. En la segunda etapa, se procede a su análisis por espectroscopía FTIR. La interpretación del espectro obtenido ha permitido identificar el polímero y, en ocasiones, plastificantes, cargas u otros aditivos. Normalmente, los resultados analíticos han confirmado las hipótesis planteadas en la primera etapa de la investigación.

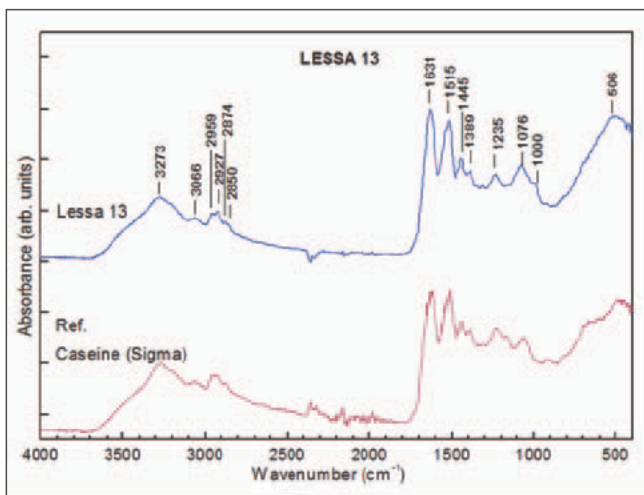
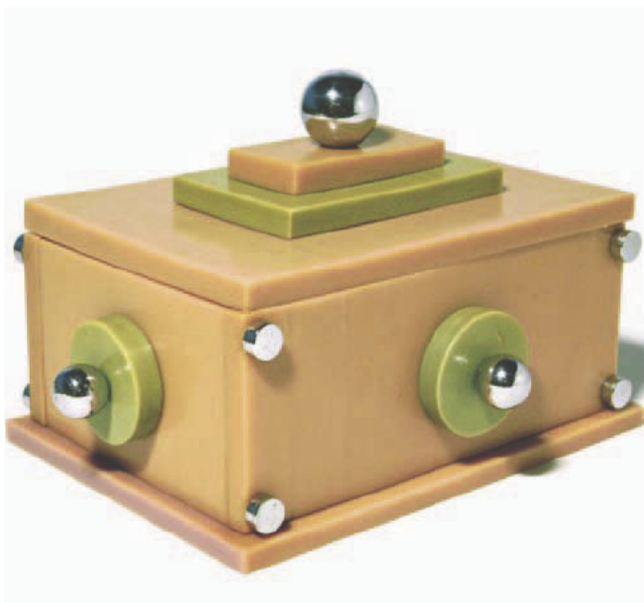
Como ya se ha mencionado, algunas de las muestras se analizaron en bancada, para lo cual se prepararon las correspondientes pastillas de KBr. Esta técnica de preparación ha resultado más adecuada en el caso de materiales termoestables, tales como los polímeros de fenol-formaldehído (baquelita) o urea-formaldehído. En caso de materiales termoplásticos generalmente se ha optado por el empleo de FTIR-ATR, con el fin de evitar los problemas de preparación anteriormente citados.

Para la realización de los análisis, el equipo utilizado ha sido un espectrómetro FTIR Termo Nicolet 380 con detector DTGS que opera dentro del intervalo 4000–400 cm^{-1} y con una resolución de 4 cm^{-1} ; registro de espectros 64 barridos; accesorio de reflexión total atenuada (ATR) de cristal de diamante. Los espectros han sido analizados con Omnic v 7.3 y procesados con Origin v 7.0.

Una vez obtenido el espectro se ha procedido a la asignación de las bandas, teniendo en consideración los grupos químicos característicos de los posibles polímeros constitutivos de las muestras analizadas. Para ello se ha partido de la unidad estructural asociada a la composición del polímero, en la que han sido considerados los correspondientes grupos o uniones químicas. En todos los casos, las frecuencias asociadas a estas bandas han sido contrastadas con los datos recogidos en la literatura especializada y en publicaciones referidas a la identificación de estos polímeros mediante espectroscopia FTIR. Asimismo, se han realizado búsquedas en librerías de espectros de polímeros, haciendo un estudio comparativo con espectros de referencia. En lo que respecta a los aditivos y cargas, se ha procedido de manera similar. A continuación se exponen los resultados correspondientes a algunas de las piezas estudiadas:

F.09
Caja, c.1930.
© Colección Lessa

F.10
Espectro FTIR ATR de la caja analizada y,
espectro de referencia de la caseína



PIEZA 1

- Se trata de una pequeña caja de plástico (13 x 9,5 x 9 cm), fabricada en Brasil en la década de 1930 [F. 09]. En este caso, el estudio de su técnica de moldeo y sus marcas asociadas revela que se fabricó mediante una manufactura de tipo mecánico, partiendo de planchas y cilindros macizos de un material plástico previamente procesado. Tal y como se recoge en la Tabla 4, esta técnica de moldeo se aplica a una variedad muy restringida de plásticos: los plásticos de caseína, el caucho vulcanizado, la resina fenólica para colada y el poli(metacrilato de metilo). Por otra parte, su coloración clara, su opacidad y la aparente ausencia cargas añadidas, unida a la mencionada manufactura mecánica, resulta distintiva de los plásticos de caseína.
- A partir de los resultados correspondientes a su análisis por espectroscopía FTIR-ATR [F. 10] se ha podido confirmar la presencia de un polímero de tipo proteico, puesto que se han identificado las bandas características de la unión amida [-C(O)-NH-] asociada a este tipo de materiales [Tabla 06].
- Es importante destacar que otros plásticos de naturaleza proteica disponibles en la época de fabricación de la pieza plástica objeto de este estudio, presentaban coloraciones oscuras o bien abundantes cargas en su formulación (por ej. *bois durci*). Por tanto, se puede concluir que efectivamente se trata de un plástico de caseína, material obtenido por la acción endurecedora del formaldehído sobre la caseína y cuyo uso resultó muy popular durante la primera mitad del siglo XX para la fabricación objetos de tocador y botones. Por otra parte, su espectro IR presenta una buena coincidencia con el espectro IR de referencia con el que ha sido comparado y que corresponde a la caseína (comercializada por Sigma) [F. 10].

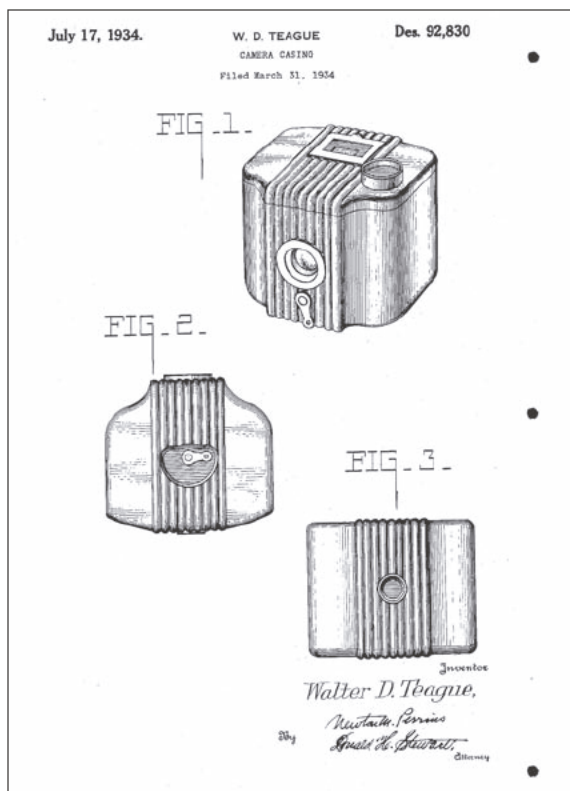
TABLA 06. CAJA COLECCIÓN LESSA. BANDAS IR ASIGNADAS		
GRUPO	BANDA	NÚMERO DE ONDA (CM ⁻¹)
NH	Tensión	3273
CH	Tensión	3000 2840
Amida I	Tensión	1631
Amidall	Tensión	1515
CH	Deformación	1445

F. 11

Cámara fotográfica *Baby Brownie*, c. 1930-1940

F. 12

Patente de diseño 92,830 del año 1934, solicitada por Walter Dorwin Teague

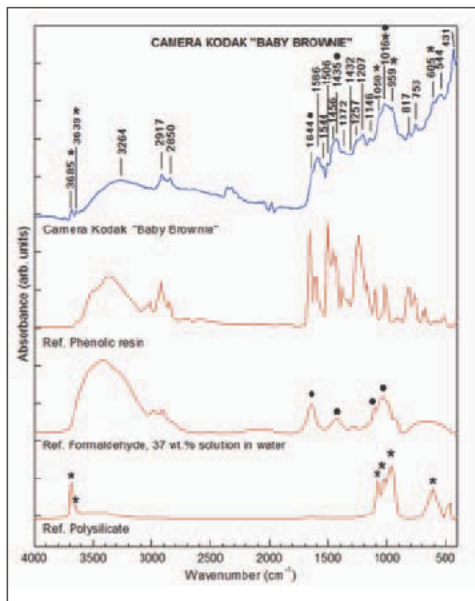


PIEZA 2

- Como ya se ha comentado, el estudio de patentes asociadas a la pieza que se va a catalogar, puede contribuir en gran manera a su identificación. Este es el caso de otro de los objetos estudiados, una cámara fotográfica conocida como *Baby Brownie* [F. 11], en cuya base figura la siguiente marca “*Baby Brownie. Made in USA. Eastman Kodak*”; esta cámara fue comercializada por Kodak en la década de 1930 o 1940 en EEUU. Probablemente, fue moldeada por compresión, si bien no se aprecian marcas visibles que lo demuestren. El estudio documental realizado revela que se trata de un diseño de Walter Dorwin Teague y está recogido en las patentes de diseño 92,830 (del año 1934) [F. 12] y 96,350 (año 1935), así como en la US 2,059,827 (año 1936). Aunque estos documentos no hacen referencia a su composición material, existe numerosa documentación que señala que estas cámaras se fabricaron con fenol-formaldehído, un polímero termoestable de color oscuro, formulado con cargas y que se empleó en la fabricación de carcasas de radios, gramófonos y cámaras fotográficas.
- En el espectro IR obtenido se han identificado las bandas características de las resinas de fenol-formaldehído [F. 13 y Tabla 07]. También existen otras que han sido asignadas al formaldehído empleado en su fabricación (ca. 1644, ca.1435, ca.1058 y ca.1016 cm^{-1}) y a los polisilicatos (asbesto), empleados

F.13

Espectro FTIR de la cámara fotográfica *Baby Brownie* y espectros de referencia: resina fenólica, formaldehído y polisilicatos empleados como carga



F.14

Abajo. Botón con la inscripción *Goodyear 1851 IRCC*

F.15

Abajo. Espectro FTIR ATR del botón *Goodyear* y espectro de referencia del poli(isopreno)

habitualmente como carga en la formulación de estas resinas termoestables (ca. 3685, ca. 3639 ca. 1058, ca.1016, ca. 959, ca. 605 cm^{-1}).

TABLA 07. CÁMARA FOTOGRÁFICA BABY BROWN (KODAK). BANDAS IR ASIGNADAS

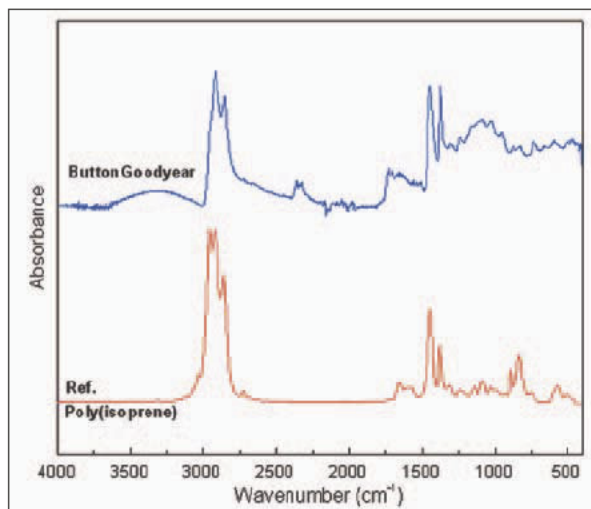
GRUPO	BANDA	NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})
OH		Tensión 3264
CH ₂	Tensión	2917 2850
C=C (anillo aromático)	Tensión	1634, 1586, 1544, 1506
CH	Deformación	146
CH ₂	Deformación	1432
OH	Deformación	1372
Caromático C _{aromático} OH	Tensión	1257
Caromático O	Deformación	1207
C O	Tensión	1149
OH	Deformación	1016

PIEZA 3

- Se trata de un botón obtenido mediante moldeo por compresión que presenta la inscripción "*Goodyear 1851 IRCC*" [F.14]. A mediados del s. XIX Goodyear logra obtener el caucho vulcanizado y patenta su invención en 1844 (US 3,633, año 1844). También se sabe que en 1851, numerosos objetos fabricados con este material fueron mostrados en la primera Exposición Universal de Londres [38]. Este conjunto de datos puede llevar a la suposición de este botón

[38]

García Fernández-Villa, 2010, p. 247.



F. 16

Marco de bisagra para ambrotipos, c. 1860.

© Colección Lessa.

esté realizado en caucho vulcanizado; a lo que hay que añadir que su color y dureza le confieren el aspecto de la ebonita.

- El espectro IR obtenido [F. 15] ha confirmado que se trata de caucho vulcanizado, puesto que han sido identificadas las bandas características de este material [Tabla 08]. Además, su espectro tiene una buena coincidencia con el del poli(isopreno), polímero constitutivo del caucho natural y a partir del que se obtiene el caucho vulcanizado.

TABLA 08. BOTÓN GOODYEAR. BANDAS IR ASIGNADAS		
GRUPO	BANDA	NÚMERO DE ONDA (CM ⁻¹)
=C H	Tensión	3040
CH ₂ y CH ₃	Tensión	3000 2840
CH ₃	Sobretono	2730
C=C	Tensión	1663
CH ₂	Deformación	1450
CH ₃	Deformación	1374
=C H	Aleteo	834

**PIEZA 4**

- En este caso, el objeto estudiado es un marco de tipo bisagra para ambrotipos, cuyo uso se hizo muy popular en EEUU durante la segunda década del siglo XIX [F. 16]. Pertenece, a la Colección Lessa y muestra la inscripción “*Littlefield, Parson’s & Co. Patented October 14, 1856 and April, 1857*”, que hace referencia a la patente de diseño de este tipo de marcos y que fue registrada por A.P.Critchlow (US 15,915 del año 1856); por tanto, el marco objeto de estudio necesariamente se fabricó después de esta fecha. Otro dato de gran interés que aporta esta marca se refiere a la compañía norteamericana Littlefield, Parson’s & Company, que se dedi-

F. 17
Espectro FTIR ATR del marco de ambrotipos y espectros de referencia de la goma laca, el serrín y un pigmento sombra tostada

F. 18
Calendario perpetuo, segunda mitad s. XIX.
© Colección Lessa

caba a la fabricación de pequeños objetos decorativos y de tocador, empleando para ello pasta de moldeo de goma laca.

- El espectro IR es complejo y para su interpretación se han considerado los datos anteriores referidos a su tecnología de procesado. Así, en el espectro se confirma la presencia de este tipo de plástico de moldeo natural al ser identificadas las bandas de absorción características de la goma laca o *shellac* [Tabla 09]. Asimismo, se han detectado otras bandas correspondientes a las cargas utilizadas en su moldeo; éstas han sido asignadas al serrín (ca. 1598, ca. 1508, ca. 1372, ca. 1154, ca. 1110 y ca. 1052 cm⁻¹) y a un pigmento sombra tostada (ca. 1639, ca. 1026, ca. 532 y ca. 459 cm⁻¹) [F. 17].

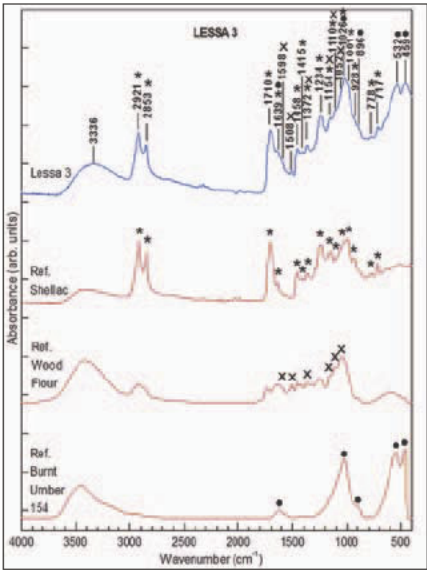


TABLA 09. MARCO DE AMBROTIPOS (COLECCIÓN LESSA). BANDAS IR ASIGNADAS

GRUPO	BANDA	NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)
O H	Tensión	3336
CH ₃	Tensión	2921
CH ₂	Tensión	2853
C=O _{éster}	Tensión (éster)	1727
C=O _{ácido} + O H	Tensión CO (ácido) + Deformación OH	1712
CH ₂	Deformación simétrica	1458
C O C	Deformación asimétrica	1372
C O C	Tensión	1234
C O	Tensión simétrica	1154

PIEZA 5

- Se trata de un calendario perpetuo de finales del siglo XIX perteneciente a la Colección Lessa [F 18]. Muestra un acabado que imita al ébano, así como las líneas de unión características del moldeo por compresión. Mediante una observación detallada de la superficie, se observa la presencia de serrín empleado como carga. Todos estos datos apuntan a que se trata de una pieza moldeada en *bois durci*, un plástico de origen francés[39] muy apreciado en la segunda mitad del siglo XIX.
- El espectro IR obtenido es complejo, puesto que en ciertos rangos de número de onda aparecen superpuestas las bandas características de la matriz polimérica y de la carga utilizada en su procesado [F. 19]. No obstante, ha sido posible identificar las bandas de una proteína [Tabla 10] y, además, una



[39]
Este material, compuesto principalmente de albúmina procedente de la sangre o el huevo y serrín, se moldeaba mediante vapor y presión en moldes metálicos. Fue patentado por François Lépage en 1855.

F. 19
Espectro FTIR ATR del calendario perpetuo y espectros de referencia de serrín de madera y de la sangre

F. 20
Abajo. Muñeco articulado, c. 1940.
© Colección Lessa

coincidencia aceptable con el espectro de la sangre, empleada en la manufactura del *bois durci*. Para confirmar que se trata de este material ha sido determinante reconocer la presencia de una carga de madera (en el caso de este plástico de moldeo, habitualmente era serrín de palisandro) [F. 19].

- Si se compara el espectro obtenido en este caso y el correspondiente a la pieza 1 realizada en plástico de caseína formaldehído, se observa la coincidencia de las bandas asignadas en ambos casos a la matriz polimérica [Tabla 06 y 10]. Sin embargo, la pieza 5 aunque también ha sido realizada con una sustancia de naturaleza proteica, en realidad se trata de un plástico de moldeo diferente (*bois durci*). Por tanto, este ha sido otro ejemplo en el que se ha constatado que el análisis detallado del conjunto de información aportado por la pieza objeto de estudio ha hecho posible llegar a identificar el tipo de material con el que está elaborado y diferenciarlo de otros de naturaleza similar. Como ya se ha constatado en otros ejemplos, esta información abarca el conocimiento del uso, las propiedades y la tecnología asociada a su procesado, a lo que hay que añadir los resultados del análisis por espectroscopía FTIR.

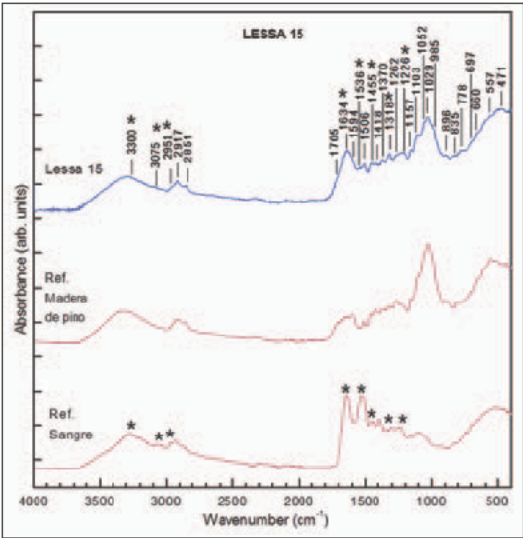


TABLA 10. CALENDARIO PERPETUO (COLECCIÓN LESSA). BANDAS IR ASIGNADAS		
GRUPO	BANDA	NÚMERO DE ONDA (CM ⁻¹)
NH	Tensión	3300
CH	Tensión	2917 2851
Amida I	Tensión	1634
Amida II	Tensión	1536
CH	Deformación	1455

PIEZA 6

- La pieza de estudio es un muñeco articulado, probablemente fabricado en la década de 1940 [F. 20]. Está elaborado en un material termoplástico y probablemente moldeado por inyección. Se encuentra en buen estado de conservación y tan sólo presenta la marca “Made in England”. Con estos datos, el abanico de posibles materiales es amplio, ya que en esta fecha se fabricaban numerosos polímeros de carácter termoplástico y color opaco.
- En este caso, resulta de gran interés el análisis realizado mediante FTIR-ATR [F. 21]. En el espectro obtenido se identifican las bandas de absorción características del acetato de celulosa [Tabla 11]. En este caso también ha sido posible identificar uno de sus aditi-

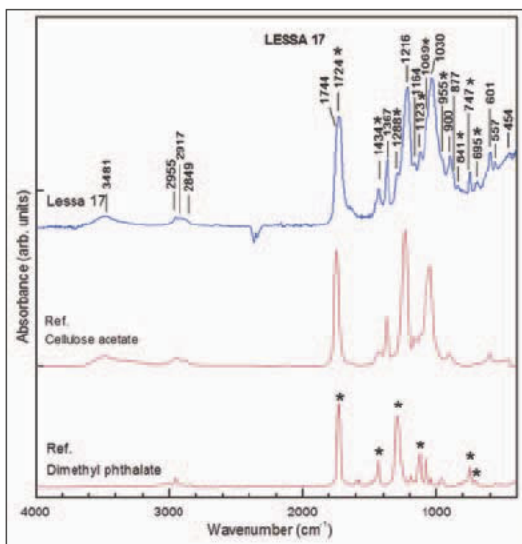


F. 21

Espectro FTIR ATR del muñeco articulado y espectros de referencia del acetato de celulosa y el di metil ftalato

F. 22

Mango de paraguas.
© Colección Lessa



vos más importantes, el di-metil ftalato (*ca.* 1724, *ca.* 1434, *ca.* 1288, *ca.* 1123, *ca.* 1069, *ca.* 747 y *ca.* 695 cm^{-1}), uno de los plastificantes más empleados en su procesado.

TABLA 11. MUÑECO ARTICULADO (COLECCIÓN LESSA). BANDAS IR ASIGNADAS		
GRUPO	BANDA	NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})
OH	Tensión	3481
CH_2 y CH_3	Tensión simétrica y asimétrica	3000 2840
C=O	Tensión	1744
CH_3	Deformación en el plano	1367
C(O) O	Tensión	1216
C O (éter)	Tensión asimétrica	1069
C O (éster)	Tensión	1030

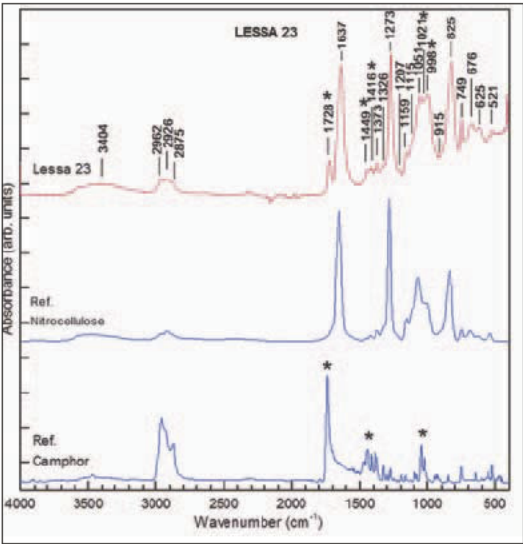
PIEZA 7

- Se trata de un mango de paraguas originario de Japón y perteneciente a la Colección Lessa que imita la apariencia del marfil [F. 22]. Dado que la tela del paraguas presenta una etiqueta “Nylon”, cuya producción en la II Guerra Mundial (1938–1942) estuvo restringida a usos militares, necesariamente es anterior a 1938 o posterior a 1942.
- Para su fabricación se ha empleado el moldeo por soplado, lo que acota en gran manera la identificación; en el entorno de la II Guerra Mundial todavía se trataba de una técnica de moldeo restringida a unos pocos polímeros [Tabla04], entre los que se encuentran el nitrato y el acetato de celulosa que, además, eran muy utilizados en las imitaciones de hueso y marfil.
- Aunque inicialmente este mango estaba catalogado como acetato de celulosa, el espectro obtenido mediante FTIR-ATR [F. 23] muestra las bandas de absorción características del nitrato de celulosa (Tabla 12). Asimismo, el espectro muestra una buena correspondencia



con el de referencia del alcanfor (ca. 1728, ca. 1449, ca. 1416, ca. 1021 y ca. 998 cm⁻¹), el plastificante más ampliamente utilizado en la manufactura del nitrato de celulosa.

TABLA 12. MANGO DE PARAGUAS (COLECCIÓN LESSA). BANDAS IR ASIGNADAS		
GRUPO	BANDA	NÚMERO DE ONDA (CM ⁻¹)
OH	Tensión	3404
CH ₂	Tensión asimétrica y simétrica	3000 2840
NO ₂	Tensión asimétrica	1637
NO ₂	Tensión simétrica	1273
C O (éter)	Tensión asimétrica	1051
N O	Tensión simétrica	825
NO ₂	Deformación	749 y 676



CONCLUSIONES

La identificación material de las piezas de plástico resulta una actuación fundamental para su correcta catalogación y conservación. Ésta debe iniciarse con un profundo estudio histórico y organoléptico de la pieza, que permitirá limitar el rango de posibles polímeros que puedan constituir su matriz polimérica. En este sentido, resultará de gran interés la consideración de datos históricos relacionados con su cronología de fabricación y tipo de procesado; también es importante examinar el tipo de degradación y propiedades como el color, opacidad, olor o la presencia de determinadas marcas. A pesar de la valiosa información adquirida mediante estos estudios previos, no pueden considerarse suficientes para identificar la naturaleza química de este tipo de piezas.

En ocasiones, puede ser útil realizar ciertos ensayos (de dureza, densidad relativa, ensayos a la llama, solubilidad, de pH o ensayos con reactivos) cuya aplicación resulta sencilla y accesible para el conservador-restaurador. Sin embargo, presentan importantes limitaciones que residen en la necesidad de toma de muestra (que habitualmente queda destruida tras el ensayo) y en la frecuente interpretación errónea de los resultados obtenidos, debido a la alteración de los parámetros sometidos a ensayo por la habitual presencia de aditivos o cargas o por los cambios producidos por el envejecimiento.

Para confirmar o descartar las hipótesis planteadas con los métodos anteriores es necesario recurrir al uso de técnicas instrumentales de análisis. Una de las más utilizadas es la espectroscopía FTIR, puesto que mediante su uso es posible identificar la matriz polimérica e incluso sus aditivos o cargas.

En cualquier caso, los datos proporcionados por esta técnica deberán situarse en un amplio contexto que contemple la historia, la tecnología y las características de la pieza, lo que permitirá una correcta interpretación del conjunto de los resultados obtenidos. Esta metodología de trabajo resultará especialmente relevante en aquéllos casos en los que esta técnica analítica muestra ciertas limitaciones

que impiden, por ejemplo, distinguir entre determinados tipos de plásticos, que presentan las mismas bandas de absorción características (por ej. plásticos proteicos como la caseína formaldehído o el *bois durci*). En tales situaciones, serán de gran importancia los datos aportados por el examen visual y, en su caso, los aportados por otras técnicas analíticas.

AGRADECIMIENTOS

Proyecto CTQ2010-20831, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación. Proyecto BSCH-UCM (GR58/08). Al Dr. Lessa, propietario de la colección de piezas estudiadas, por su colaboración y por la valiosa información proporcionada.

BIBLIOGRAFÍA

- BERINS, M. L. *SPI Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc.* Massachussets: Kluwer Academic Publishers, 1991.
- BHOWMICK, A.K.; HALL, M.M. y BENAREY, H.A. *Rubber Products Manufacturing Technology*. Nueva York: Marcel Dekker, 1994.
- BOLGAR, M.; HUBBALL, J.; GROEGER, J. y MERONEK, S. *Handbook for the Chemical Analysis of Plastic and Polymer Additives*. Londres: CRC Press, 2007.
- BRAUN, D. *Simple Methods for Identification of Plastics*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications Inc., 1999.
- BROWNING, B. L. *Analysis of paper*. Nueva York Basilea: Marcel Dekker, 1977.
- CANADIAN CONSERVATION INSTITUTE (ed.) "The Beilstein test: screening organic and polymeric materials for the presence of chlorine, with examples of products tested". *CCI notes* 17/1. Ottawa: CCI, 1993.
- CHÉRCOLES, R.; SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J.M. y GÓMEZ, M.L. "Analytical Characterization of Polymers used in Conservation and Restoration by ATR FTIR", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, nº 395, 2009, pp. 2082-2096.
- COXON, H. "Practical Pitfalls in the Identification of Plastics". En: *Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials. Symposium '91*. Ottawa: Canadian Conservation Institute, 1993, pp. 395-410.
- CRADDOCK, P. *Scientific Investigation of Copies, Fakes and Forgeries*. Oxford: Butterworth Heinemann, 2009.
- CUMO, C. Y MAZLOUM, C. *Jewelry Gem by Gem: Masters and Materials*. Roma: Gremese International, 1996.
- DAVIDOV, C.; REDINGTON, G. y NEEDHAM, M. *The Bakelite Jewelry Book*. Nueva York: Abbeville Press, 1988.
- DE LA ROJA, J. M.; SAN ANDRÉS, M. y FERNÁNDEZ VILLA, S.G. "Plastic Moulded in Cultural Heritage. Input from ATR FTIR Spectroscopy". *Book of Abstracts IRUG9 (Ninth Biennial International Conference of the Infrared and Raman Users Group)*. Buenos Aires (3 al 6 de marzo), 2010, p. 83.
- DERRICK, M.R.; STULIK, D. y LANDRY, J.M. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Scientific Tools for Conservation*. Los Ángeles: The Getty Conservation Institute, 1999.
- DOMÉNECH CARBÓ, M.T.; DOMÉNECH CARBÓ, A.; GIMENO ADELANTADO, J. V. y BOCH REIG, F. "Identification of Synthetic Resins Used in Works of Art by Fourier Transform Infrared". *Applied Spectroscopy*, nº 55, 2001, pp. 1590-1602.
- DOMÉNECH CARBÓ, M.T.; YUSÁ MARCO, D.J.; BITOSSI, G.; SILVA, M.F.; MAS BARBERÁ, X. y OSETE CORTIN, L. "Study of Ageing of Ketone Resins Used as Picture Varnishes by FTIR Spectroscopy, UV-vis Spectrometry, Atomic Force Microscopy and Scanning Electron Microscopy X-Ray Microanalysis". *Analytical Bioanalytical Chemistry*, nº 391, 2008, pp. 1351-1359.
- EDWARDS, H.G.M.; JHONSON, A.F. y LEWIS, I.R. "Raman Spectroscopic Studies of Pedigree Doll Disease". *Polymer Degradation and Stability*, nº 41, 1993, pp. 257-264.
- FORREST, M.J. "Analysis of Plastics". *Rapra Review Reports* (Report 149), nº 13, (5), 2002.
- GARCÍA FERNÁNDEZ VILLA, S. y SAN ANDRÉS MOYA, M. "Aproximación a la historia y composición de los plásticos de moldeo naturales y artificiales". *PH, Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, nº 40 y 41, 2002, pp. 59-79.

GARCÍA FERNÁNDEZ VILLA, S. *Los Plásticos en el Arte y el Diseño hasta 1945: Historia, Tecnología, Conservación e Identificación* [Tesis Doctoral]. Margarita San Andrés (dir.). Universidad Complutense de Madrid, 2010.

GARCÍA FERNÁNDEZ VILLA, S. y SAN ANDRÉS MOYA, M. “Las antiguas patentes como fuentes de documentación de bienes culturales de los siglos XIX y XX”. *Actas del Congreso del Grupo Español IIC: Investigación en Conservación y Restauración*. Barcelona: GEIIC y Museu Nacional d'Art de Catalunya, 2005 [A], pp.469-473.

GARCÍA FERNÁNDEZ VILLA, S. y SAN ANDRÉS MOYA, M. “Original Patents as an Aid to the Study of the History and Composition of Semi-Synthetic Plastics”. *Journal of the American Institute for Conservation*, nº 44, (2), 2005 [B], pp. 95-102.

GARCÍA FERNÁNDEZ VILLA, S.; DE LA ROJA, J.M. y SAN ANDRÉS, M. “Practical Approach to the Identification of Historical Semi-Synthetic Plastics by ATR-FTIR”. *Book of Abstracts Technart 2009: Non-destructive and Microanalytical Techniques in Art and Cultural Heritage*. Atenas (27 al 30 de abril), 2009, p. 118.

GARCÍA FERNÁNDEZ VILLA, S.; SAN ANDRÉS, M. y DE LA ROJA, J. “Procesos y efectos de la degradación del PVC plastificado”. *Proceedings de la 9ª Reunión del Grupo de Arte Contemporáneo del GEIIC*. Madrid: MNCARS, 2008, pp. 47-58.

HESSE, R.W. *Jewelry making through history: an encyclopedia*. Westport: Greenwood Publishing Group, 2007.

IRUG. *IRUG Spectral Database*, 2000. Disponible en: <http://www.irug.org/ed2k/search.asp> [último acceso: 25 de Mayo de 2010].

LEARNER, T. “The Analysis of Synthetic Paints by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry”. *Studies in Conservation*, nº 46, 2001, pp. 225-241.

LEARNER, T. *Analysis of Modern Paints*. Los Ángeles: The Getty Conservation Institute, 2004.

MADDAMS, W.F. “A Review of Fourier Transform Raman Spectroscopic Study of Polymers”. *Spectrochimica Acta Part A*, nº 50, 1994, pp.1967-1987.

MILLS, J. y WHITE, R. *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Londres: Butterworths, 1996.

MORGAN, J. *Conservation of Plastics*. Londres: Plastics Historical Society, 1991.

PARIS, C. y COUPRY, C. “Fourier Transform Raman Spectroscopic Study of the First Cellulose-Based Artificial Materials in Heritage”. *Journal of Raman Spectroscopy*, nº 36, 2005, pp.77-82.

PARIS, C.; LECOMTE, S. y COUPRY, C. “ATR-FTIR Spectroscopy as a Way to Identify Natural Protein-Based Materials, Tortoiseshell and Horn, from Their Protein-Based Imitation, Galalith”. *Spectrochimica Acta, Part A*, nº 62, 2005, pp. 532-538.

PASTOR, J.M.; JAWHARI, T. y MERINO, J.C. “Caracterización de materiales poliméricos mediante la utilización de la microespectroscopía vibracional”. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, nº 4, (3), 2003, pp. 1-44.

QUYE, A. y WILLIAMSON, C. (eds.) *Plastics, Collecting and Conserving*. Cambridge: NMS Publishing Limited, 1999.

RAGAUSKIENE, D.; NIAURA, G.; MATULIONIS, E. y MAKUSKA, R. “Long Term Accelerated Ageing of an Acrylic Adhesives Used as a Support for Museum Textiles”. *Studies in Conservation*, nº 51, 2006, pp. 57-68.

REILLY, J.A. “Celluloid Objects: Their Chemistry and Preservation”. *Journal of the American Institute for Conservation*, nº 30, (2), 1991, pp. 145-162.

RÉMILLARD, F. *Identification of Plastics and Elastomers. Miniaturized Tests*. Centre de Conservation du Québec, 2007. Disponible en: www.cq.mcc.gouv.qc.ca/formulaires/microtest_ang.pdf [último acceso: 24 de mayo de 2010].

SAN ANDRÉS M. y GARCÍA FERNÁNDEZ VILLA, S. "Patents as a Source of Documentation for Studying Artistic Technology". En S. Kroustallis; J. H. Townsend, E. Cenalmor Bruquetas, Ad Stijman y M. San Andrés Moya (eds.) *Art Technology. Sources and Methods*. Londres: Archetype Publications, 2008, pp. 64-74.

SAN ANDRÉS, M.; CHÉRCOLES, R; GÓMEZ, M.L. y DE LA ROJA, J.M. "Materiales sintéticos utilizados en la manipulación, exposición y almacenamiento de Obras de Arte y Bienes Culturales. Caracterización por espectroscopia FTIR ATR". *Proceedings de la 10ª Reunión del Grupo de Arte Contemporáneo del GEHC*. Madrid: MNCARS, 2010, pp. 9-27.

SAN ANDRÉS, M.; CHÉRCOLES, R; DE LA ROJA, J.M. y GÓMEZ, M.L. "Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en Conservación: Primeros resultados". *Proceedings de la 11ª Reunión del Grupo de Arte Contemporáneo del GEHC*. Madrid: MNCARS, 2010.

SHASHOUA, Y. *Conservation of Plastics*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2008.

SOCRATES, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts* (3ª ed.) West Sussex: John Wiley and Sons Ltd, 2001.

SONODA, N. y RIOUX, J.P. «Identification des matériaux synthétiques dans les peintures modernes I. Vernis et liants polymères». *Studies in Conservation*, nº 35, 1990, pp. 189-204.

STUART, B. *Analytical Techniques in Materials Conservation*. Chichester: Wiley, 2007.

STUART, B. *Polymer Analysis*. Chichester: Wiley, 2002.

TEXLOC CLOSET. *Plastic materials Identification Chart*, 1997. Disponible en: http://texloc.com/closet/cl_plasticsid.html [último acceso: 24 de mayo de 2010].

VERLEYE, G.A.L.; ROEGES, N. P. y DE MOOR, M. O. *Easy Identification of Plastics and Rubbers*. Shawbury: Rapra Technology, 2001.

WALSH, B. "Identification of Cellulose Nitrate and Acetate Negatives by FTIR". *Top Photograph Preserve*, nº 6, 1995, pp. 80-97.

WILLIAMS, R. S. "The Diphenylamine Spot Test for Cellulose Nitrate in Museum Objects". *CCI notes* 17/2. Ottawa: Canadian Conservation Institute, 1993.

CURRÍCULUM VITAE

SILVIA GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA

Doctora en Bellas Artes. Profesora del Departamento de Pintura-Restauración de la Facultad de Bellas Artes (Universidad Complutense de Madrid) y miembro del Grupo de Investigación “Técnicas de Documentación, Conservación y Restauración del Patrimonio” (Grupo 930420).

MARGARITA SAN ANDRÉS MOYA

Doctora en Ciencias Químicas. Profesora Titular del Departamento de Pintura-Restauración de la Facultad de Bellas Artes (Universidad Complutense de Madrid) y responsable del Grupo de Investigación “Técnicas de Documentación, Conservación y Restauración del Patrimonio”.

JOSÉ MANUEL DE LA ROJA DE LA ROJA

Doctor en Bellas Artes. Colaborador Honorífico del Departamento de Pintura-Restauración de la Facultad de Bellas Artes (Universidad Complutense de Madrid) y miembro del Grupo de Investigación “Técnicas de Documentación, Conservación y Restauración del Patrimonio”.